

CLIPPEDIMAGE= JP402273926A
PAT-NO: JP402273926A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02273926 A
TITLE: FORMATION OF CONDUCTIVE PATTERN

PUBN-DATE: November 8, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAMADA, YUJI

FUJII, TAKANORI

SAKATA, MASAKAZU

NISHIO, YOSHITAKA

TSUJINO, YOSHIKAZU

KUROKI, KAZUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SANYO ELECTRIC CO LTD

N/A

APPL-NO: JP01096702

APPL-DATE: April 17, 1989

INT-CL_(IPC): H01L021/3205; H05K003/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain fine linear conductive polymers necessary for a wiring between molecular elements by a method wherein a polymerization catalyst is added to a resist material exposed to light by irradiating an energy beam, this resist material is developed in a desired pattern, conductive polymers are deposited by a polymerization on the material and a pattern is formed.

CONSTITUTION: A polymerization catalyst is added to a resist material, which is exposed to light by irradiating with an energy beam, and the resist material is applied to the surface of a silicon substrate 1. Subsequently, this resist material is irradiated with an energy beam according to a desired pattern

CLIPPEDIMAGE= JP402273926A
PAT-NO: JP402273926A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02273926 A
TITLE: FORMATION OF CONDUCTIVE PATTERN

PUBN-DATE: November 8, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAMADA, YUJI

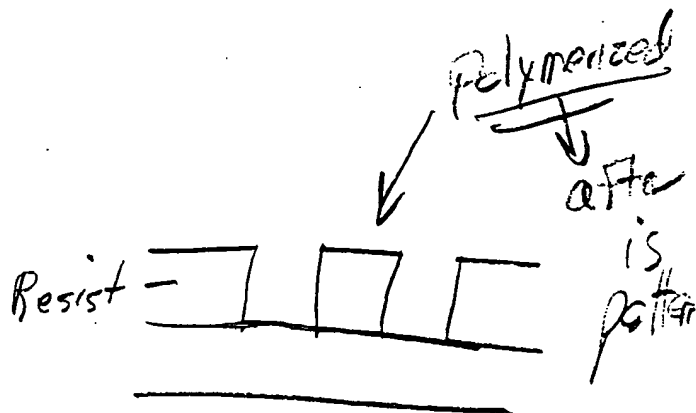
FUJII, TAKANORI

SAKATA, MASAKAZU

NISHIO, YOSHITAKA

TSUJINO, YOSHIKAZU

KUROKI, KAZUHIKO



ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SANYO ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01096702

APPL-DATE: April 17, 1989

INT-CL_(IPC): H01L021/3205; H05K003/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain fine linear conductive polymers necessary for a wiring between molecular elements by a method wherein a polymerization catalyst is added to a resist material exposed to light by irradiating an energy beam, this resist material is developed in a desired pattern, and then conductive polymers are deposited by a polymerization on the material and a pattern is formed.

- ① Deposit Resist
- ② Pattern Resist
- ③ Polymerization

CONSTITUTION: A polymerization catalyst is added to a resist material, which is exposed to light by irradiating with an energy beam, and the resist material is applied to the surface of a silicon substrate 1. Subsequently, this resist material is irradiated with an energy beam according to a desired pattern

⑫ 公開特許公報(A) 平2-273926

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)11月8日

H 01 L 21/3205
H 05 K 3/10

Z

6736-5E
6810-5F

H 01 L 21/88

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 導電性パターン形成方法

⑮ 特 願 平1-96702

⑯ 出 願 平1(1989)4月17日

⑰ 発 明 者	浜 田	祐 次	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発 明 者	藤 井	孝 則	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発 明 者	坂 田	雅 一	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発 明 者	西 尾	佳 高	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発 明 者	辻 野	嘉 一	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 発 明 者	黒 木	和 彦	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑰ 出 願 人	三洋電機株式会社			大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
⑰ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣			外2名

明 細 書

1. 発明の名称 導電性パターン形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) エネルギービームの照射によって露光されるレジスト材料に重合触媒を添加し、そのレジスト材料を基板表面に塗布し、続いてこのレジスト材料を所望のパターンに従ったエネルギービームにて照射して露光後、現像し、次にその所望パターンに現像されたレジスト材料上に導電性ポリマーを重合増殖させることを特徴とした導電性パターン形成方法。

(2) 上記レジスト材料はポリメタクリル酸メチルであることを特徴とした請求項第1項記載の導電性パターン形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、導電性ポリマーを用いたパターン形成方法に関する。

(ロ) 従来技術

LSI等のシリコンテクノロジーの発展は、日

進ましく、今や国家の基幹産業の地位を占めている。LSIの集積度も、年々飛躍的に増加しており、それに伴って微細加工技術も向上している。

例えば、1M-DRAMでは、1μmレベルの加工技術、4M-DRAMでは、0.8μmレベルの加工技術、16M-DRAMでは0.5μmの加工技術と、集積度が増加するに従い、高度な加工技術が要求されるようになってきている。しかし、このような微細加工技術にも当然限界があり、また素子の微細化に伴い、ソフトエラーなどの物理的障害も無視できなくなってくる。このような将来展望において、シリコンテクノロジーを超える素子、つまりポストLSIについて現在、活発に議論されている。その有力候補として挙げられているのが、有機化合物を用いた分子素子である。

分子素子とは、分子自体が機能を持ち分子個々が1つの素子として働く素子のことである。分子素子の大きさは、10Å程度であり、LSI中の素子に比べて数百～数千分の1の大きさである。

従って、分子素子を集積化すれば、単位面積当り

子のモノマー蒸気を接触させるか、モノマーを含む溶液中に浸漬すると、光の当たった部分にはモノマーが重合せず、光の遮られた部分にのみモノマーが重合し、導電性のパターンが形成される。この導電性高分子パターンの末端を銀ペーストなどで被覆し、銀ペースト部を電極と接続する。これを電解めっき液中に銀ペースト部の一部も液中になるように入れ、金属めっきすると電極に近い導電性高分子パターン部分から徐々に金属が析出し、次第に全体に成長していき、導電性高分子パターン上に金属回路が形成される。

【0013】本発明による回路形成によれば、塗布またはその他一般的な薄膜形成法により他の素材表面に光反応性重合触媒を含む層を施すことは容易なので、ポリマー、セラミック、金属、紙、布などあらゆる固体材料表面での適用が可能である。

【0014】本発明において使用する光反応性重合触媒としては、鉄、銅などの金属化合物が有効であり、特に好ましい化合物として、塩化鉄(III)、硫酸鉄(III)などの鉄(III)の化合物、塩化銅(II)、臭化銅(II)などの銅(II)の化合物が挙げられる。これらの金属化合物は混合して用いてもよい。マトリックスポリマーとしては、酸化剤との相溶性のあるポリマーはすべて使用できるが、とくにポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、エポキシ樹脂などが良好である。また、ゼラチン、セルロースなどの天然高分子も用いることができる。

【0015】本発明において使用されるモノマーとしてはビロール類、チオフェン類がある。たとえば、ビロール類としては非置換ビロール、N-置換ビロールあるいは環置換ビロールが例示される。また上述した5員環化合物同士または他の共重合性のモノマーと共重合させることもできる。これらモノマーの重合は、導電性高分子の導電率が、 0.01 S/cm 程度以上あれば電気めっきできるので、とくに高導電化を図る必要はなく大気中室温で気相重合または溶液中で浸漬重合する方法で十分であり、設備等も簡略化できる。

【0016】本発明において上述の酸化剤は、単独では水、メタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼンなど炭化水素類などを始めとする溶液として塗布するかまたはマトリックスポリマーとともにマトリックスポリマーを溶解可能な各種溶媒の溶液から、キャスト法、バーコート法などの方法により複合膜として使用することができる。マトリックスポリマーとの複合化は他の一般的な膜作製法例えばマトリックスポリマーとの混練押し出し等により作製したフィルムや板などとして使用してもよい。

【0017】光照射は、太陽及び可視光及び紫外光またはこれらを含む光を発生する装置すべて使用することが

できる。金属電気めっきは、銅、ニッケル、クロムを始めとし、酸性浴で電気めっきできる金属はすべて適用できる。

【0018】

【作用】本発明のプロセスを実施する場合、導電性高分子の重合は、気相または溶液中における酸化剤含有部分との接触によっておこる。さらに、導電性高分子は導電性を持つため、金属イオン溶液に浸漬することによって電気めっきすることができる。この方法においてはスルーホールも同時に作製できるため電解めっき前の貴金属シードや無電解めっきも削除できる。

【0019】また、導電性高分子の導電率は、 0.01 S/cm 程度以上あれば電気めっきできるので、とくに高導電化を図る必要はなく大気中室温で重合したもので十分であり、設備等も簡略化できる。実施例を以下に示したが、特にこれらに限定されるものではない。

【0020】

【実施例】実施例1

エポキシ樹脂組成物3部を、予め希釈剤10部に塩化鉄(III)六水塩を塩化鉄(III)としてエポキシ樹脂組成物との重量比で3:7となるように加え完全に溶解した溶液に混合し溶解した。この溶液をポリエステルフィルム表面にバーコート法によって塗布後、 150°C で20分間乾燥し厚さ $10\mu\text{m}$ 程度の薄膜を作製した。得られた薄膜に、電気回路を構築したマスクパターンを重ね1mの距離から2KWハロゲンランプで30分間光照射した。光照射後、ビロールモノマーを下部に入れた密閉容器中に入れ 20°C で1時間気相重合させるとマスク部分にだけ黒色のポリビロールが生成した。次に室温で1時間真空乾燥した後、メタノール中に浸漬し溶解性の鉄化合物を抽出除去後風乾した。4端子法で計った導電率は光照射部分が絶縁性なのに対しマスク部分は生成したポリビロールによって 0.2 S/cm の導電率を示した。このポリビロールパターン形成部分の一端を銀ペーストで被覆し、負電極と接続し硫酸銅-硫酸混合液中に銀ペースト部の一部も溶液中になるようにし、正電極に銅を用いて50mAの電流を流し電気めっきすると、電極に近い部分からポリビロールパターン上に銅が析出し、次第に全体に成長し、ポリビロールパターンに基づいた銅のパターンが形成された。

【0021】実施例2

ポリ酢酸ビニル2部を酢酸エチル20部に溶解し、この溶液に無水塩化鉄(III)を固形分中の重量比で30%となるように加え完全に溶解した。この溶液をポリエステルフィルム表面にバーコート法によって塗布し、 70°C で20分間乾燥し厚さ $10\mu\text{m}$ 程度の薄膜を作製した。以下実施例1と同様に光照射し、密閉容器中で 20°C で1時間ビロールを気相重合させると、光の遮られたマスクパターン部分にだけポリビロールが生成し、導電率 0.4 S/cm のパターンが得られた。これを実施例

5

1と同様に電気めっきすることにより、銅のパターンを得た。

【0022】実施例3

アクリルエマルジョン100部に塩化鉄(III)として重量比で30%となるように塩化鉄(III)六水塩を加え完全に溶解した溶液を調製した。以下実施例2と同様に操作し、-30℃、57時間の条件でピロールを気相重合させ後、メタノール中に浸漬し、残存鉄塩を抽出除去し風乾した。導電率は光照射部分が絶縁性なのにに対しマスク部分は3.2S/cmあった。これを実施例1と同様に電気めっきすることにより、銅のパターンを得た。

【0023】実施例4

ポリメチルメタクリレート2部を酢酸エチル(又はメチルエチルケトン)20部に溶解し、この溶液に無水塩化鉄(III)を固形分中の重量比で30%となるように加え完全に溶解した。以下実施例2と同様に複合膜を作製し、マスクパターンを通して15分間光照射後、室温でピロールの5%n-ヘキサン溶液に15秒間浸漬すると、光の遮られたマスクパターン部分にだけポリピロールが生成し、導電率が0.07S/cmのパターンが得られた。以下実施例1と同様に電気めっきすることにより、銅のパターンを得た。

【0024】実施例5

ポリビニルアルコール10%水溶液に、固形分中の塩化銅(II)が重量比で30%となるように塩化銅(II)二水塩を加え完全に溶解した。以下実施例2と同様に操作し、ピロール気相重合条件20℃、30分でポリピロールパターンが形成された。ポリビニルアルコールを不溶化するため150℃で10分間加熱処理した後のポリピロールパターンの導電率は2.86S/cmであった。このパターンを実施例1同様の条件で、電気めっきするとマスクパターンに基づく銅のパターンが得られた。

【0025】実施例6

塩化鉄(III)の10%メタノール溶液をアセテートフィルムの表面に塗布し、室温暗所で風乾した後、実施例1と同様の条件で光照射し、ピロールを20℃、90分間気相重合させた。マスクパターンによるマスク部分は0.53S/cmの導電率を示した。次に、実施例1と同様の条件で銅めっきすることによりアセテートフィ

6

ルムの表面に直接銅の電気回路を形成することができた。

【0026】実施例7

実施例3においてピロールの気相重合を20℃、1時間の条件で行うと、導電率1.69S/cmのポリピロールパターンが形成された。このポリピロールパターンの一端を銀ペーストで被覆し負電極と接続し、硫酸ニッケル-塩化ニッケル-ほう酸混合液中で正電極にニッケル板を用いて50mAの電流を流し電気めっきしたところ、ポリピロールパターン上にニッケルが析出し、ニッケルの電気回路パターンが得られた。

【0027】

【発明の効果】本発明は、簡便な方法で、銅などの金属電気回路を基板上に製造する方法を提供するものであり、金属配線は必要な部分にだけ電気めっきにより金属回路を形成させることができるため、これまでのように銅箔などを接着した基板素材を必要としない。

【0028】また、図1の本発明に従う印刷回路基板製造プロセスの流れ図と、図2の従来の印刷回路基板製造プロセスの流れ図で対比されるように、銅箔の大部分を除去廃棄するエッチング工程やレジストの除去工程が省略でき、資源の大幅な節約となるばかりでなく、スルーホールへのめっきも同時にできるため、これまで別工程で行われたスルーホール無電解めっき工程も不要であり、高価なパラジウム触媒や無電解銅浴などを使用しなくて済むため廃水処理や有害物の処理などの問題も大幅に低減できる。すなわち、これまでの印刷配線基板等の複雑な製造方法と異なり、工程の短縮化、設備の合理化、資源の節約、省エネルギー化、無公害化を図ることができる。

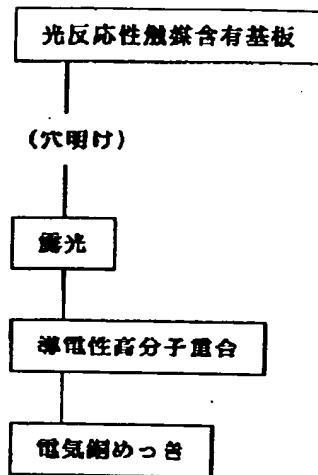
【0029】また、基板としてエポキシ積層板のみならず種々のポリマー、セラミック、金属、紙、布などを使用でき、これらの表面に金属回路を簡単に作製することができるため電子材料としての応用範囲が格段に広いという特長がある。

【図面の簡単な説明】

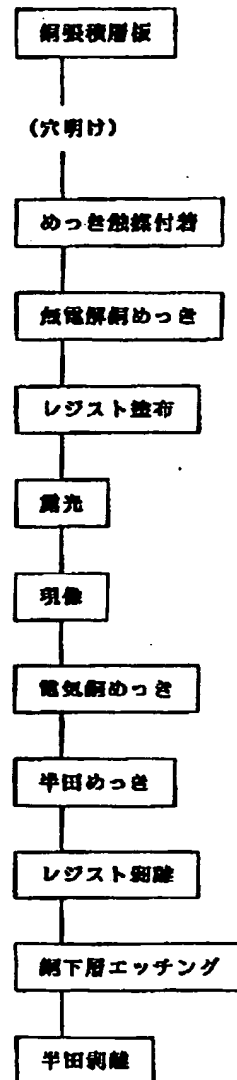
【図1】図1は本発明に従う印刷回路基板製造プロセスの流れ図である。

【図2】図2は従来技術の印刷回路基板製造プロセスの流れ図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 夏目 幸洋
愛知県海部郡菰田町大字上萱津字深見24
番地 アイカ工業株式会社内

(72)発明者 佐治 一良
愛知県海部郡菰田町大字上萱津字深見24
番地 アイカ工業株式会社内